

FLUORİTİN HİDROFOBİK AGLOMERASYONU VE İYONLARIN ETKİSİ

HYDROPHOBIC AGGREGATION OF FLUORITE AND EFFECT OF IONS

C HİÇYILMAZ

ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

S BILGEN

ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

K.E. ÖZBAŞ

ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET: Bu çalışmada fluoritin hidrofobik aglomerasyonu ve bunu etkileyen zeta potansiyel, toplayıcı tipi ve miktar, kanştırma hızı, aglomerasyon süresi gibi faktörler incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda fluoritin zeta potansiyeline etki eden çeşitli iyonlar (Al^3 , Fe^{*3} , F , Mg^{*2} , Ca^{*2} , Ba^{*2}) ve pH, hem zeta potansiyel çalışmalarında hem de hidrofobik aglomerasyon çalışmalarında incelenmiştir. Sonuçlar zeta potansiyelin hidrofobik aglomerasyonda en önemli etkenlerden biri olduğunu göstermiştir. Sonuçlar ayrıca hidrofobik aglomerasyonun -37 mikronluk taneler için çabuk başladığını, kanştırma hızının fazla olmamasını, zeta potansiyelin düşük olmasını ve toplayıcı gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Tek ve çok değerlikli iyonlardan sadece Mg^{*2} iyonu fluoritin hidrofobik aglomerasyonunu olumlu etkilemiş, başta Fe^{*3} ve Ba^{*2} olmak üzere Al^{*3} ve F iyonları aglomerasyonu olumsuz etkilemişlerdir. Fe^{*3} ve Ba^{*2} fluoritin zeta potansiyelini arttırmakta, Al^{*3} ve F azaltmakta, Ca^{*2} ve Mg^{*2} ise fazla değiştirmemektedir.

ABSTRACT: The effect of zeta potential, pH, collector type and quantity, stirring speed, agglomeration time on the hydrophobic aggregation of fluorite was investigated. The agglomeration and variation of zeta potential of fluorite in the presence of different ions (Al^3 , Fe^{*3} , F , Mg^{*2} , Ca^{*2} , Ba^{*2}) were also investigated. The aggregation completed within 5 minutes where Na-oleate was used as collector. A gentle stirrer speed of 600 rpm was sufficient for the aggregation of fluorite particles of - 37 urn. Among the ions tested, only Mg^{*2} affected the aggregation positively. While Fe^{*3} and Ba^{*2} increased the zeta potential Al^{*3} and F decreased. Ca^{*2} and Mg^{*2} did not have a significant effect on the zeta potential.

1. GİRİŞ

Yeraltı hammadde kaynaklarının artan oranda sanayi girdisi olarak kullanılması, yüksek tenörlü maden yataklarının tükenmesine yol açmıştır. Böylece daha düşük tenörlü ve ince boyutta serbestlesen, zenginleştirme gerektiren yataklardan yararlanılmaya başlanmıştır. Bu nedenle cevherin ince boyutlara öğütülmesi gerekmektedir. Bu öğütme sırasında meydana gelen şlam kayıpları % 15-20 gibi hiç de küçümsenmeyecek miktarlara ulaşabilmektedir. Örneğin, Eskişehir-Beylikahır cevherinden kazanılmaya çalışılan fluoritin %16'sı ince boyuta (- 37 μ m) kadar ufalanma nedeniyle kaybedilmiştir.

Son yıllarda ince taneli minerallerin kazanılması konusu önem kazanmış ve bu konudaki araştırmalar yoğunlaşmıştır. Yağ aglomerasyonu, seçimli flokülasyon, taşıyıcı flotasyonu, manyetik flokülasyon

ve hidrofobik aglomerasyon bu araştırma konularının bazılarıdır.

Hidrofobik aglomerasyon, hidrofobik minerallerin yeterli bir kanştırma ortamında salkımlaşması olarak tanımlanabilir. Burada, mineral yüzeylerine adsorblanan toplayıcıların hidrokarbon bağları arasında oluşan hidrofobik bağ en önemli faktördür. Ancak bu bağın oluşması için pülün yeterli bir hızla kanştırılması gerekmektedir.

Hidrofobik aglomerasyon flotasyonu için de avantaj sağlamaktadır. Hidrofobik olan tanecikler flotasyonla kazandabilmektedir (Warren, 1981). Aglomerasyon için flotasyonda kullanılan reaktifler kullanıldığından bu iki method bazı benzerlikler göstermekte, buna karşın kinetik ve dinamik oluşumları farklılıklar içermektedir. Çeşitli iyonların flotasyona etkileri ve çeşitli minerallerin hidrofobik aglomerasyonu üzerine

birçok çalışma mevcut olmasına rağmen iyonların hidrofobik aglomerasyon". etkileri araştırılmamıştır.

Bu çalışmada fluoritin hidrofobik aglomerasyonu ve Fe^{*3} , AT^3 , F , Ca^{*2} , Mg^{*2} ve Ba^{+2} iyonlarının bu aglomerasyona etkisi araştırılmıştır.

2 MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzeme

Eskişehir-Beylikahır cevher yatağından alınan numunenin tenörü gravite, flotasyon ve yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılar ile zenginleştirilerek %92.90 CaF_2 ye çıkarılmıştır. Kimyasal analizler numunede %5.1 $BaSO^*$, 9 ppm $SiOs$ ve 1 ppm Fe 'nin olduğunu göstermiştir. Elde edilen florit numunesi defalarca yıkanıp kurutulduktan sonra değirmen, havan ve elek kombinasyonlarıyla kontrollü olarak -37 um boyutuna öğütülmüştür

2.2. Hidrofobik aglomerasyon

Hidrofobik aglomerasyon deneyleri, türbülans yaratmak için 4 adet kolonu bulunan 1.5 lt'lik hücrede 1.2 gr fluorit numunesinin 0.8 lt saf su ile karıştırılmasıyla yapılmıştır

Hidrofobik aglomerasyon derecesi pülpün bulanıklığı (turbidity) ve çöken malzeme miktarıyla belirlenmiştir. Bu amaç için La Motte Model 2008 tipi türbidimetre kullanılmıştır. Pülp pH'sının ayarlanmasından sonraki ilk bulanıklığa T_1 , toplayıcı ilave edilip karıştırma sonucunda aglomerasyonun sağlanmasından sonraki bulanıklığa da T_2 denilmiştir T_1/T_2 oranı deney kriteri en nden biridir.

Çöken malzeme miktarının tesbiti için pülp bekletilmeden 34.5 cm yüksekliğindeki mezüre aktarılıp bir dakika beklendikten sonra tabandan 7 cm yukarıdaki bir boru yardımıyla sifonlanmıştır. Numunelerin ayrı ayrı süzülüp kurutulmasından sonra çöken malzeme yüzdesi, çöken malzeme miktarının beslenen malzeme miktanna oranı olarak bulunmuştur

$$\text{Çöken malzeme (\%)} = (W_c/W_{..}) \times 100$$

Düşük bulanıklık oranı ve yüksek "çöken malzeme yüzdesi" aglomerasyonun başarılı olduğunu göstermektedir, çünkü çöken malzeme yüzdesi arttığı /aman pülp daha berrak olmakta, böylece T_1 değeri

ve dolayısı ile T_1/T_2 oranı küçülmektedir. Diğer bir deyişle, T_1/T_2 oranı ile çöken malzeme yüzdesi ters orantılı bir görüntü sergilemektedir.

2.3. Zeta Potansiyel Ölçümleri

Fluoritin zeta potansiyel ölçümleri Rank Brothers marka mikroeletroforez cihazıyla 25°C sıcaklıkta düz hücre ve palladyum elektrot kullanılarak yapılmıştır. - 10 um boyutundaki fluoritin iki kere damıtılmış suyla stok solüsyonu hazırlanmış ve bundan alınan numune ile zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Tanelerin dağıtılması için ölçümden önce stok solüsyon ultrasonik banyoda tutulmuştur.

3 SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

3.1. pH'nın Etkisi

Pülp pH'sının aglomerasyon üzerindeki etkisi pH 3.4 ile 11.0 arasında incelenmiştir. Pülp pH'sını ayarlamak için NaOH veya HCl kullanılmıştır

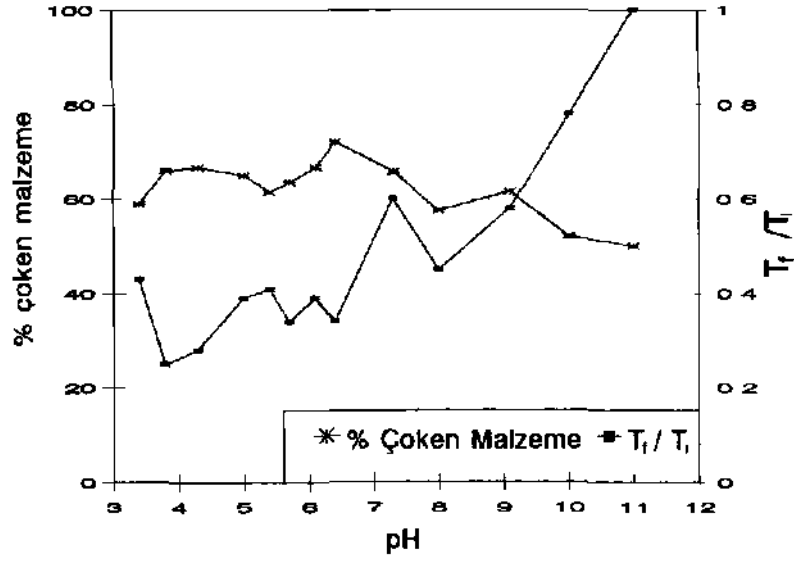
pH'nın fluoritin hidrofobik aglomerasyonuna etkisi Şekil 1 de, zeta potansiyeline etkisi ise Şekil 2' de görülmektedir. Bu iki şekilden en iyi aglomerasyonun yüzey yükünün sıfıra yaklaştığı noktada olduğu görülmektedir çünkü bu noktada minimum T_1/T_2 değeri ile yüksek çöken malzeme miktardan elde edilmiştir.

3.2. Na-Oleat Miktarının Etkisi

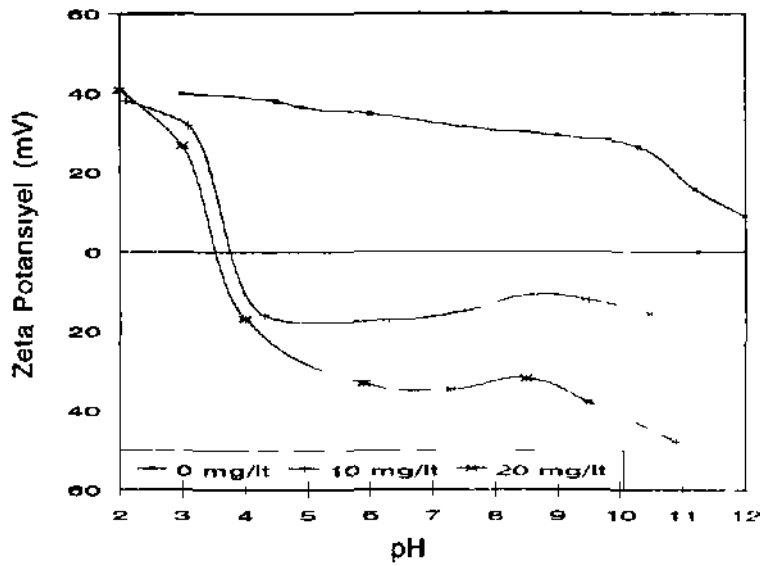
Hidrofobisiteyi (ıslanmazlık) dolayısı ile aglomerasyonu sağlamak amacıyla Na-oleat kullanılmıştır. Na-oleatın fluorite adsorpsiyonu yükün sıfır noktasını, konsantrasyona bağlı olarak pH 3,5-4,5'a (Şekil 2) düşürmüştür. Şekil 3'den görüldüğü gibi Na-oleatın ilavesi ile çöken malzeme yüzdesi (aglomerasyon) %57 oranında artmıştır Bu da Na-oleatın gerekli olduğunu göstermektedir. Aglomerasyonun 15 mg / lt Na-oleat miktarından sonra artmaması Raju ve arkadaşlarının (1991) sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir

3.3 Şartlandırma Süresinin Etkisi

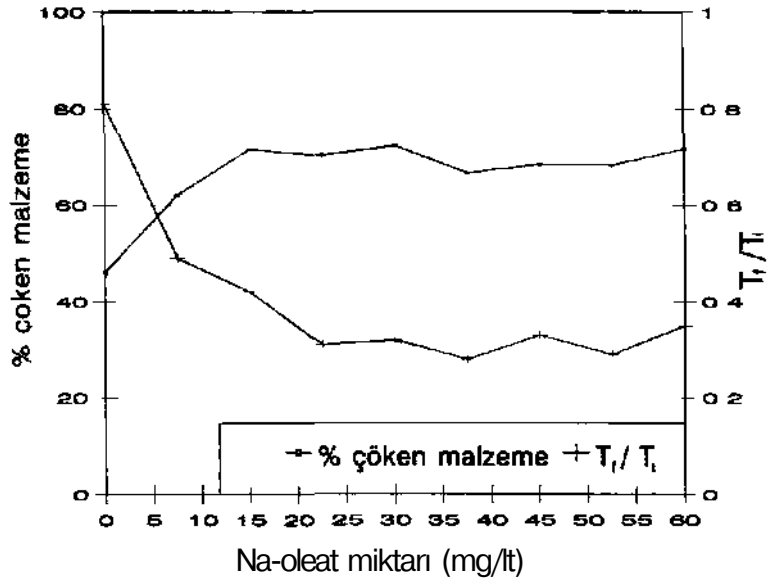
Fluoritin hidrofobik aglomerasyonun da şartlandırma süresinin etkisini incelemek için yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4' de gösterilmiştir. Sonuçlar fluoritin



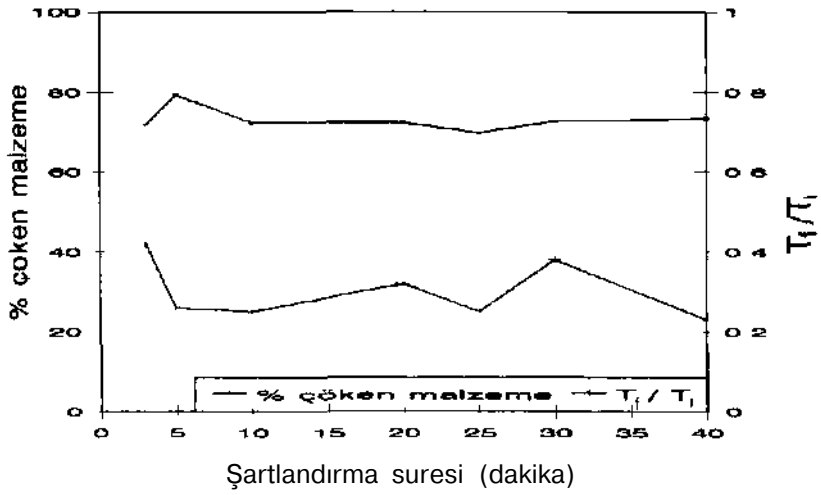
Sekil 1. Fluorit aglomerasyonunun pH ile değişimi
(37.5 mg/lit Na-oleat, 1200 rpm'de 20 dakika şartlandırma)



Sekil 2. Değişik pH'larda Na-oleatın fluorit m zeta potansiyeline etkisi



Sekil 3. Fluorit aglomerasyonunun Na-oleat miktarı ile değişimi. (pH=4.3; 1200 rpm'de 20 dakika şartlandırma)



Sekil 4. Fluorit aglomerasyonunun şartlandırma süresi ile değişimi (30 mg/lt Na-oleat; pH:4.3; karıştırma hızı:1200 rpm)

aglomerasyonunun çabuk bir proses olduğunu ve aglomerasyonun ilk S dakikada tamamlandığını, süre uzadığında aglomeratlardan kopmalar olsa da bu değişimin çok fazla olmadığını, dolayısıyla aglomeratların yapısının yeterli sağlamlıkta olduğunu göstermektedir. Sivamoban'm (1989) çalışmasında da aglomerasyonun %90'ının S dakika içinde tamamlandığı belirtilmektedir

3.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Şekil S' den görüldüğü gibi aglomerasyon 1200 devir/dakika karıştırma hızına kadar artmaktadır. Bu hızın üzerinde çarpma enerjisi hidrofobik enerjiyi (kollektor moleküllerinin hidrokarbon zincirleri arasında oluşan bağın enerjisi) geçtiğinden, aglomeratlarda dağılmalar olmaktadır. Bunun sonucunda da çöken malzeme miktarı azalmakta, bulanıklık artmaktadır.

3.5. İyonların Etkisi

Fe^{*3} , AT^3 , F , Ca^{+2} , Ba^{*2} ve Mg^{*2} iyonlarının etkisini araştırmak için sırasıyla $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, MCl_3 , NaF , $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ve $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ stok çözeltileri hazırlanmış ve değişik konsantrasyonlarda pülpe ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Hidrofobik aglomerasyon deneylerinde iyonların etkisinin araştırılması amacıyla sodyum oleatın yanında yukarıda bahsedilen iyonlar kullanılmıştır. Ancak zeta potansiyel ölçümlerinde iyonların etkisi Na-oleat kullanılmadan incelenmiştir çünkü oleat numuneyi agtomore ederek çökmesine neden olmuş ve sağlıklı ölçüm yapılamamıştır. Şekil 6 $FeCl_3$, $AlCl_3$ ve NaF konsantrasyonunun aglomerasyona etkisini göstermektedir. Bu noktada, belirtilen iyonların fluoritin zeta potansiyeline etkisine bakmakta fayda vardır (Şekil 7).

Fe^{*3} iyonunun ilavesi ile, beklenildiği gibi, fluoritin zeta potansiyelinde artış olmaktadır çünkü demir hidroksil kompleksleri mineral üzerine çökerek mineralin zeta potansiyelini arttırmaktadır (Unmcr.1952, Butler, 1964). Bu da düşük zeta potansiyel gerektiren hidrofobik aglomerasyonu Şekil 6 da görüldüğü gibi olumsuz etkilemektedir.

Buna karşın Al^{*3} aynı davranışı göstermemiştir. 1×10^{-3} M gibi düşük Al^{*3} konsantrasyonlarında ve düşük pH da $Al(OH)_4^-$ hidroksi kompleksi oluşmakta ancak Al^{*3} konsantrasyonunun artmasıyla $Al(OH)^{+2}$ ve $Al(OH)_2^+$ kompleksleri de oluşmakta (Latimer,

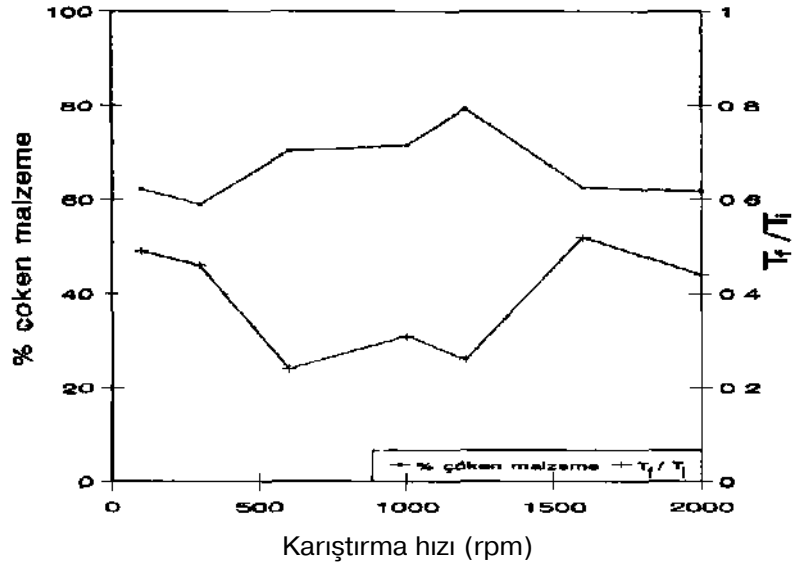
1952, Butler, 1964) ve mineralin üzerine çöken bu komplekslerin konsantrasyonlarına göre zeta potansiyel değişmektedir (Şekil 7). Zeta potansiyeldeki bu değişime hidrofobik aglomerasyon paralellik göstermemekle birlikte (Şekil 6) alüminyum hidrokomplekslerinin mineral üzerine çökmesi aglomerasyonu olumsuz etkilemiştir.

Fluorit içim potansiyel belirleyici iyon olan F iyonu düşük konsantrasyonlarda zeta potansiyeli düşürmekte, yüksek konsantrasyonlarda ise artırarak yaklaşık olarak eski değerine ulaştırmaktadır (Şekil 7). Bunun nedeni, bir değerlikli olan F^- iyonunun çözünmesiyle ortaya çıkan Na^+ iyonu karşısında baskın olamamakta ve yüksek konsantrasyonlarda Na^+ iyonunun etkisiyle zeta potansiyelde göreceli bir artış olmaktadır. Ortamda fazla miktarda Na^+ iyonunun bulunması Na-oleatın çözünmesini, dolayısı ile mineral yüzeyine adsorpsiyonunu azaltmaktadır. Ayrıca, NaF 'ün fluoritin çözünürlüğünü azaltması (Bahr ve arkadaşları, 1968) ve adsorplanan oleat miktarının yüzeyden ayrılan F iyonlarıyla stokiyometrik bir eşitlik sağlayacak şekilde olması (Peck, 1962) da oleat adsorpsiyonunu azaltmakta ve hidrofobik aglomerasyonu olumsuz etkilemektedir.

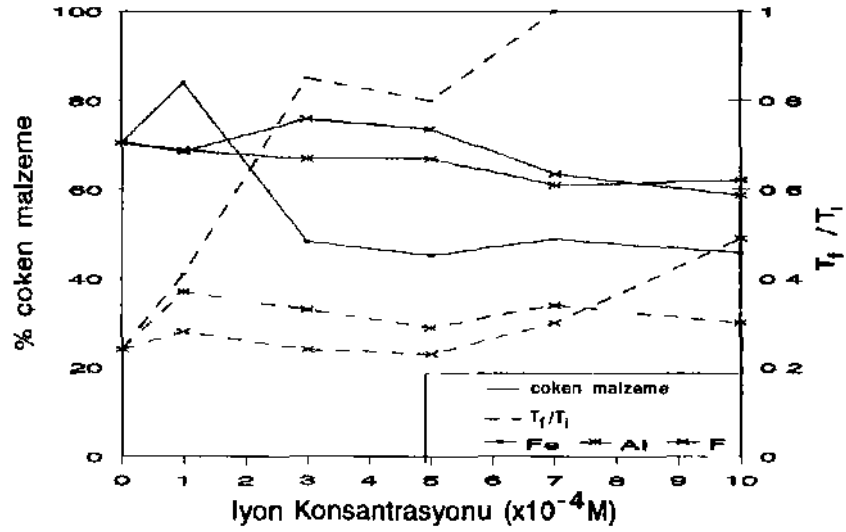
Potansiyeli belirleyen diğer bir iyon olan Ca^{*2} ise aglomerasyonu ve zeta potansiyeli önemli ölçüde etkilememiştir (Şekil 8 ve 9). Kalsiyumun hidrolizi ile Ca^{+2} , $CaHCO_3^+$ ve $CaOH^+$ gibi pozitif iyon ve kompleksler oluşmakla birlikte HCO_3^- ve CO_3^{*2} gibi negatif kompleksler de oluşmaktadır (Gilman, 1960). Sonuçta fluoritin zeta potansiyeli 1×10^{-3} M Ca^{+2} konsantrasyonları arasında fazlaca yükselmemiştir. Iskra ve arkadaşları (1973) da 10^{-4} M CaG_2 'ün oleatın fluorit yüzeyine adsorpsiyonunu fazlaca etkilemediğini bulmuşlardır.

Şekil 8 ve 9' dan görüldüğü gibi Mg^{*2} iyonunun da zeta potansiyel üzerinde belirgin bir etkisi olmamasına rağmen hidrofobik aglomerasyonda %10 luk bir artış sağlamıştır. Mg^{*2} iyonu bazik pH da hidroksi kompleks oluşturduğu ve yaklaşık pH 10 dan soma mineralin üzerine çökerek zeta potansiyele etkin olduğundan (Hiçyılmaz, 1988, Arnold ve Warren, 1974) bizim ölçümleri yaptığımız pH'da (4.3) fluoritin zeta potansiyelini etkilememesi beklenen bir sonuçtur.

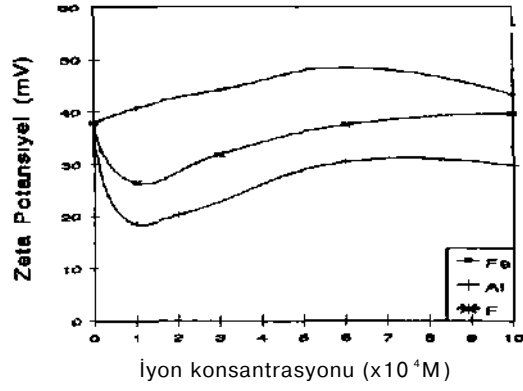
Hanna ve Grüner (1972) MgC_2O_4 'ün fluoritin flotasyon randımanını %10 arttırdığını, Raatz (1992) ise Ca^{*3} ve Mg^{*2} iyonları arasında değişimin olduğunu ve Mg^{*2} iyonuna oleatın daha fazla eğilimi olması nedeniyle oleat adsorpsiyonunun daha iyi olacağını belirtmektedir. Bu nedenden dolayı Mg^{*2}



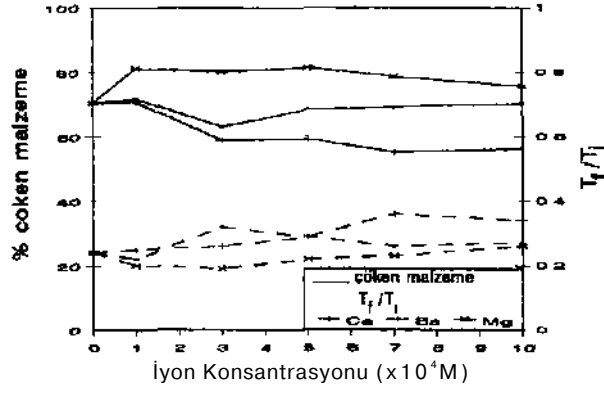
Şekil 5. Fluorit aglomerasyonunun karıştırma hızı ile değişimi (pH:4.3; 30 mg/lt Na-oleat; 5 dakika şartlandırma)



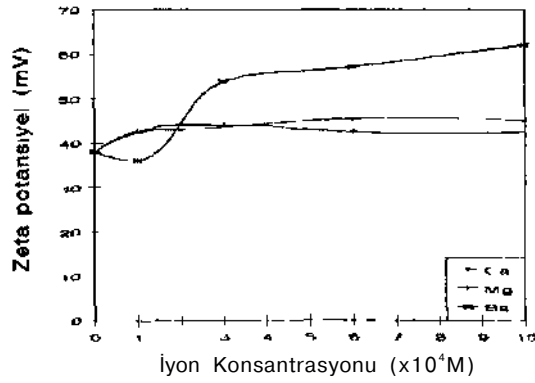
Şekil 6. İyonların florit aglomerasyonuna etkisi (pH.4 3, kar.hızr600 rpm; 30 mg/lt Na-oleat; 5 dakika şartlandırma)



Şekil 7 İyonların floritın zeta potansiyeline etkisi.
(pH=4.3)



Şekil 8 İyonların florit aglomerasyonuna etkisi.
(pH4.3, 3600 rpm, 30 mg/lt Na-oleat, 5 dak şartlandırma)



Şekil 9 İyonların floritın zeta potansiyeline etkisi
(PH 4.3)

iyonunun ilavesi aglomerasyonu olumlu yönde etkilemiştir.

Ba²⁺ ise zeta potansiyeli yüksek seviyelere çıkarmıştır. Zeta potansiyelin artmasıyla birlikte yüksek itici kuvvetler nedeniyle aglomerasyon %20 dolayında azalmıştır (Şekil 8 ve 9).

4 Sonuç

i- Fluorit geniş bir pH aralığında (pH 3-12) pozitif yüke sahip olmakla birlikte ortamda Na-oleat olması durumunda sıfır yük noktası pH 3.5-4.5 arasında olmaktadır.

ii- Optimum koşullarda (pH 4.3; Na-oleat: 30 mg/lt; şartlandırma süresi 5 dakika; karıştırma hızı : 600 devir/dakika) yapılan hidrofobik aglomerasyon deneyinde bulanıklık oranı (Tr / Tj) 0.81'den 0.24'e düşmüş, 0 ken malzeme miktarı ise %46.08'den %70.40'a çıkmıştır.

tii- Tek ve çok değerlikli iyonlardan (Fe³⁺, Al³⁺, F⁻, Ca²⁺, Ba²⁺ ve Mg²⁺) sadece Mg²⁺ fluoritin hidrofobik aglomerasyonunu olumlu etkilemiş, başta Fe³⁺ ve Ba²⁺ olmak üzere Al³⁺ ve F⁻ iyonları aglomerasyonu olumsuz etkilemişlerdir.

iv- Fluoritin zeta potansiyelini Fe³⁺ ve Ba²⁺ arttırmış, Al³⁺ ve F⁻ azaltmış, Ca²⁺ ve Mg²⁺ ise önemli ölçüde etkilememiştir

KAYNAKLAR

Arnold, R. ve Warren, L.J., 1974. Electrokinetic properties of scheelite *J. Colloid and Interface Sci* 47 134-144

Bahr, A, Clement, M ve Surmatz, H , 1968 On the effect of inorganic and organic substances on the flotation of some non-sulfide minerals by using fatty-acid type collectors *Int. Mineral Process.* (\>n \>), Leningrad, paper S-1 1, 12 s

Butler, J N , 1964 *Ionic Equilibrium* Addison Wesley Pub Co , s.287

Hanna, HS ve Grüner, H, 1972 *f-re/berger horschugsh*, A510, s 61.

Oilman, J.J., 1960 *J. Appl. Phys* 31 2208

Hiçyılmaz, C, 1988, *The effects of amines on the surface properties of scheelite and calcite*, Ph D. Thesis, METU., 177 s.

Iskra, J, Gutierrez, C. ve Kitchener, J.A., 1973. *Trans. IMM (Sec.C: Mineral Process, and Extract. Metallurgy)*, (Haziran): C73.

Latimer, V M., 1952. *Oxidation Potentials*, Prentice Hall Inc., New York.

Peck, A.S., 1962. Infrared studies on oleic acid and sodium oleate adsorption on fluorite, barite and calcite, *U.S. Bureau of Mims*, Salt Lake City, Utah.

Raatz, S., 1992. in *Innovations in flotation technology*, Mavros ve Matis (ed), NATO Series, Series E: Applied Sciences, vol.208, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, s. 419

Raju, G.B., Subrahmanyam, T.V., Sun, Z. ve Forsling, W., 1991. Shear flocculation of quartz, *Int. J. Mineral Process.*, 32: 283-294.

Sivamohan, R. ve Cases, J.M., 1989. Dependence of shear flocculation on surface coverage and zeta potential, *Int. J. Mineral Process.*, 50: 161-172.

Warren, L.J., 1981. Shear flocculation, *Chemtech.*, (Mart): 180-185.